

令和 3 年 6 月 27 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04696

研究課題名(和文) 酸化物納豆型構造触媒の創製

研究課題名(英文) Create of natto-structured catalysis

研究代表者

中村 淳(Nakamura, Atsushi)

長岡技術科学大学・工学部・客員教授

研究者番号：90725649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：納豆型構造触媒(Natto Structure-Supported Catalyst, NSSC)は、直径が0.01 μmから10 μm、皮殻厚さは直径の1/10程度のカプセル型触媒を担持する納豆型構造体で、カプセル内部は中空で周囲の気体の通過が確保されている。例えば空気中の酸素を活性化するセラミックスがマイクロ・ナノカプセルであれば高効率の触媒性能を発揮できる。NSSCであれば、納豆の豆部にマイクロ・ナノカプセル触媒、糸部にセラミックウイスキー触媒を配置して、機械強度や化学的安定性を担保しながら、触媒性能をフルに発揮できると発想した。本研究では、NSSCの創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ・ナノカプセルの納豆型マイクロ構造化は、個々のカプセルがつながりあっていない、分散を目指していたカプセル研究とは思考が全く異なり、凝集系の研究となる。一方、空隙を狙うセラミックスコーティングは、コーティングの比表面積は十分に上がらないので、これも納豆型構造と思想的に異なる。

納豆型マイクロ構造化するときのマイクロ・ナノカプセル同士の接合方法に、本研究のさらなる創造性を見ることができると期待する。つまり、個々のマイクロ・ナノカプセルが分散しながらもそれぞれがつながりあっている。つまり、カプセルの性能を100%保持しつつ、液体や気体中に分散しないことにおおきな意義をみい出すことができる。

研究成果の概要(英文)：Natto Structure-Supported Catalyst (NSSC) is a natto-type structure that supports a capsule-type catalyst with a diameter of 0.01 μm to 10 μm and a shell thickness of about 1/10 of the diameter. It is hollow and the passage of surrounding gas is secured. For example, if the ceramics that activate oxygen in the air are micro / nanocapsules, highly efficient catalytic performance can be exhibited. With NSSC, we placed a micro-nanocapsule catalyst on the natto bean and a ceramic whisker catalyst on the thread, and thought that we could fully demonstrate the catalyst performance while ensuring mechanical strength and chemical stability. This study succeeded in creating NSSC.

研究分野：材料工学

キーワード：セラミックス 酸化物 納豆型構造 EDTA

酸化物納豆型構造触媒の創製

研究代表者 長岡技術科学大学 客員教授 中村 淳

1. 研究開始当初の背景

図1に金属電極表面に形成された納豆型構造触媒(NSSC)の概念図を示す。左側の“一段”では金属表面にマイクロ・ナノカプセルからなる豆触媒と、豆触媒を接続しさらに金属表面に固着する糸触媒が形成されている。右側にはそれを“二段重ね”に積層した状態を示している。このように、NSSCは、内側外側に大きな比表面積をもつマイクロ・ナノカプセル触媒の優位性を活かし、高効率な触媒性能、すなわち電池においては高電流充放電を実現することのできる画期的材料となりうる。

図2は研究代表者らが世界に先駆けて創製した納豆型マイクロ構造である。豆としてEu:Y₂O₃赤色蛍光体マイクロ・ナノカプセル⁴⁰⁾を、糸をEr₂O₃ウイスキーとした。これは、平面基板上にマイクロ・ナノカプセル赤色蛍光体を固着するために開発された。間隙の多いマイクロ構造であるため、マイクロ・ナノカプセルの比表面積の優位性を損なうことがない。蛍光体では高輝度が得られる。

医学・薬学分野では、ポリエチレングリコールとポリアミノ酸を組み合わせ直径では20 nm-100 nmのカプセルが開発され、ドラッグデリバリー用途として研究されている。無機物では、シリカカプセルが最小100 nmを達成している。これは界面活性剤により形成した泡を鋳型にして、ゾルゲル法でシリカ膜を形成する方法による。シリカ以外ではいくつかのマイクロカプセルがエマルジョン液滴を鋳型としてその周辺にセラミックスナノ粒子を配置し固化させ作られている。本手法では直径20 μmほどが最小である。本研究で提案する直径0.01 μmから10 μmのカプセルは高機能セラミックスでは未知の領域となる。

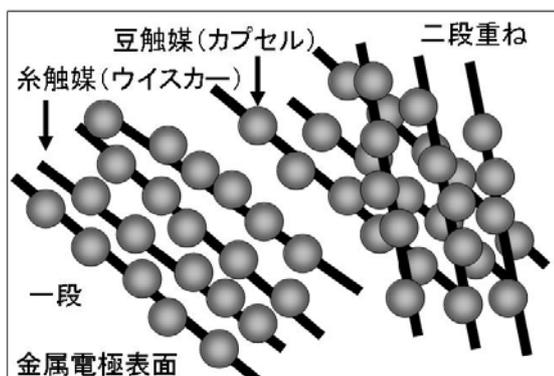


図1 Natto Structure-Supported Catalyst (NSSC)の概念図。金属表面に豆触媒、豆触媒をつないで金属表面に固着する糸触媒からなる。多段重ねも可能だ。

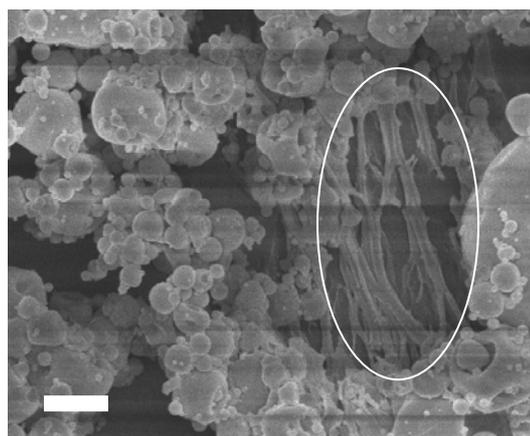


図2 Eu:Y₂O₃赤色蛍光体の納豆型マイクロ構造の電子顕微鏡像。バーは1 μmを示す。右側円内には基板表面に固着したウイスキーが確認できる。球状物質がマイクロ・ナノカプセルである。

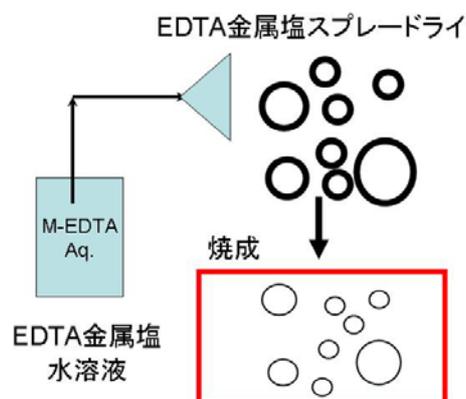


図3 スプレッドライヤーを用いたキレートバブル法でEDTAカプセルを得て、焼成するとマイクロ・ナノカプセルが得られる。

科研費データベースによると、ナノカプセルをキーワードとして採択された303件のうち、ドラッグデリバリーシステムに関するものが61件で、DNAやペプチドの補足に使われているものもある。酸化触媒のカプセル化に関する研究はこのデータベースには存在しなかった。

2. 本研究の目的

1. 独自に編み出したキレートバブル法を利用して、すでに合成に成功している Y_2O_3 ナノカプセル以外に、空気触媒用ペロブスカイトをマイクロ・ナノカプセルで得る。
2. ウィスカーにも空気触媒用ペロブスカイトを配置し、マイクロ・ナノカプセルをNSSC化するかわりにウィスカーで固定化する。
3. マイクロ・ナノカプセルの分散と十分なポーラス化を目指す。

3. 研究方法

図3に示すキレートバブル法では専用のスプレードライ装置で(金属)-EDTA水溶液他からキレート粒子を得る。他の元素が混入すると組成がずれるので、外注することで専用化した。

得られた粒子を現有の加圧雰囲気炉で焼成し、目的の触媒マイクロ・ナノカプセルを得る。X線回折装置などで物質同定する。以上の工程を経て空気触媒用ペロブスカイトの合成を明らかにする。

マイクロ・ナノカプセルを図4の手法で購入のスピンコーターで基板の上にコーティング、その後400°Cで焼成して、空気触媒用ペロブスカイトウィスカーでの固定化を明らかにする。

4. 研究成果

図5は、4種類の試料の表面SEM画像を示す。これらのサンプルのスピンコーターでの回転速度は500 rpmだった。サンプルの形態は、フィラー濃度に依存していた。

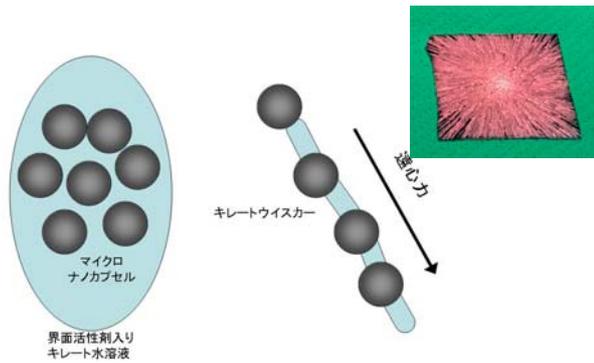


図4 カプセル同士の接合方法。カプセルを界面活性剤入りEDTA水溶液に浮かべる。遠心力をかけると水溶液が放射線状に広がり乾固する。これでキレートウィスカーができる。焼成すると納豆型マイクロ構造になる。右上はマクロイメージ。

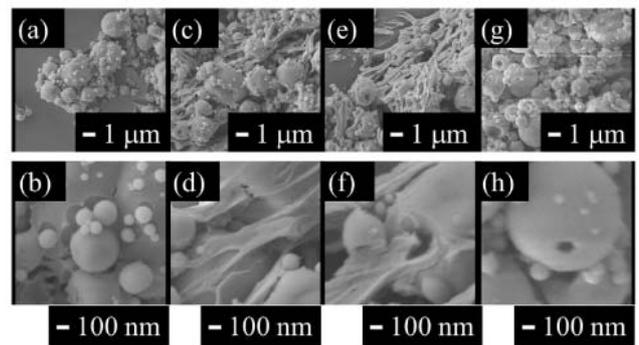


図5 走査型電子顕微鏡 (SEM)像。(a),(b)サンプル1、(c),(d)サンプル2、(e),(f)サンプル3、(g),(h)サンプル4の観察結果を示す。

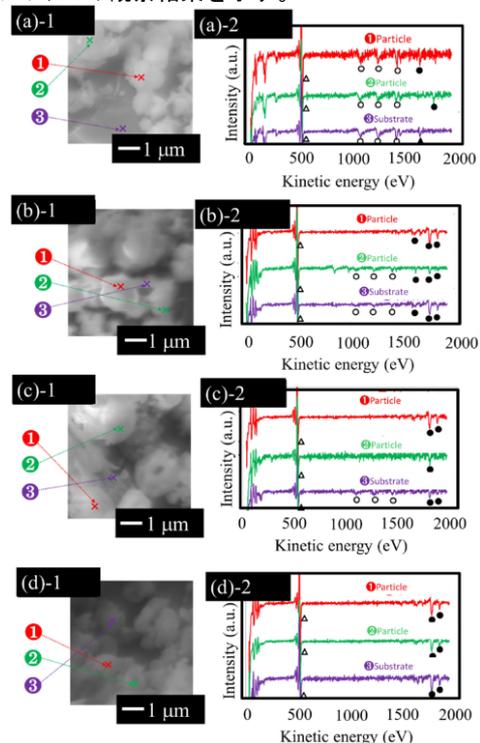


図6 オージェ電子分光 (FE-AES) スペクトル。(a)-(d)で4種類の試料の観察結果を示す。

3種類の形態が観察された。(i)凝集した不連続な形態が11.1 wt%で観察された(サンプル1)。EDXマッピングの結果は、 Y_2O_3 :Eu粒子と Er_2O_3 の間に亀裂が形成されていることを示した。(ii) Y_2O_3 :Eu粒子と結合した Er_2O_3 のナノスケールの繊維状微細構造が20.0~33.3 wt%で観察された(サンプル2および3)。(iii)凝集した連続形態が50.0 wt%で観察された(サンプル4)。

オージェ電子分光(FE-AES)法は、サンプル表面に集束電子ビームを照射し、サンプル表面から放出されるオージェ電子の運動エネルギーを測定することにより、サンプル表面を構成する元素、それらの組成、および化学結合状態を分析するために使用される手法である。

図6は、4種類のFE-AESの結果を示す。図に示す位置でAESスポット分析を実施した。サンプル1では、Y、Er、およびOのオージェピークが粒子表面から取得され、O、Er、およびSiのオージェピークが基板領域から取得された。サンプル2では、OとYのピークは粒子領域から得られ、O、Er、Yのピークは繊維領域から得られた。サンプル3では、粒子表面からYとOのピークが観察され、繊維領域からO、Er、Yのピークが得られた。最後に、サンプル4では、粒子表面にYとOのオージェピークが観察されましたが、Erのオージェピークは観察されなかった。

図7に、サンプル9~12の表面SEM画像を示す。スピナーの回転速度は500 rpm、フィラー濃度は33.3wt%であった。納豆構造酸化物は、 $2.92\ \mu\text{m}$ のフィラー直径でのみ観察された(サンプル9)。対照的に、3.87、6.96、および $10.30\ \mu\text{m}$ では、納豆構造の酸化物は観察されず(サンプル10~12)、凝集した不連続な形態が観察された。

EDXマッピングの結果から、フィラー径 $2.92\ \mu\text{m}$ で Y_2O_3 :Eu粒子と結合した厚さ100~200 nmの Er_2O_3 の繊維状微細構造が観察された。フィラー径の影響を実証するために、フィラー径を制御するために SiO_2 フィラーを選択した。納豆構造酸化物は、充填剤の直径が $2.00\ \mu\text{m}$ の場合にのみ観察された。フィラーの直径が1.06、2.72、および $4.01\ \mu\text{m}$ の場合、凝集した不連続な形態が観察された。

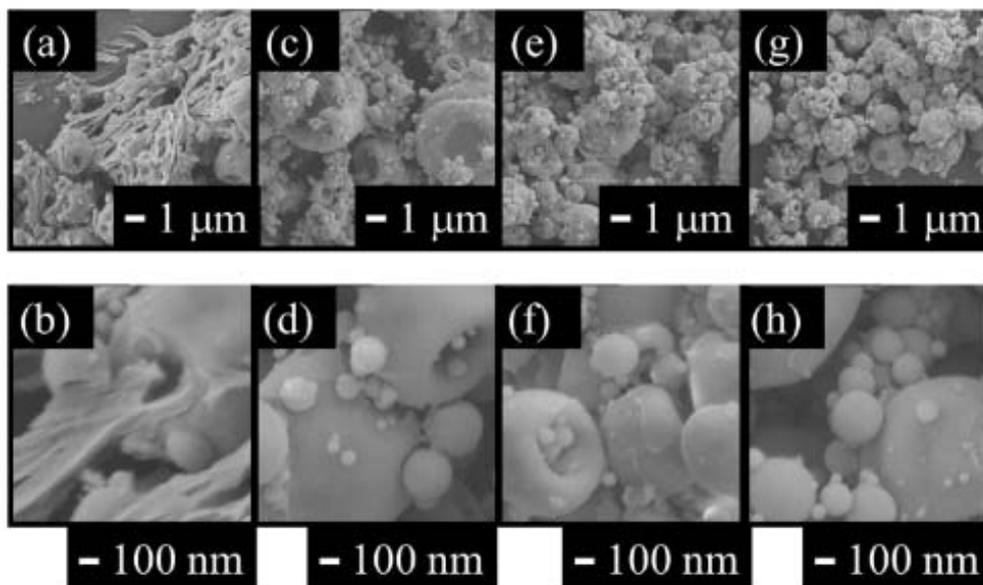


図7 走査型電子顕微鏡 (SEM)像。(a),(b)サンプル9、(c),(d)サンプル10、(e),(f)サンプル11、(g),(h)サンプル12の観察結果を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Atsuhiko Saito, Keiji Komatsu, Atsushi Nakamura, Hidetoshi Saitoh	4. 巻 47
2. 論文標題 Fabrication of natto-structured oxides using metal-EDTA solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 16124-16132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2021.02.188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 齋藤 篤弘、小松 啓志*、齋藤 秀俊、中村 淳
2. 発表標題 SiO ₂ 粒子間をEr ₂ O ₃ 繊維で接続した酸化物納豆型構造体
3. 学会等名 日本セラミックス協会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤 篤弘、小松 啓志*、齋藤 秀俊、中村 淳
2. 発表標題 SiO ₂ ガラス粒子とEDTA・M(M = Er, Ni, Cu, Al, Y)錯体水溶液由来の酸化物からなるセラミックス複合体
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yanxin Dan, Atsushi Nakamura, Keiji Komatsu, Hidetoshi Saitoh
2. 発表標題 Thermally Insulating Oxide Films Synthesized on Aluminum Alloy(A5052) by Chelate Flame Method
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 陽平 中村 淳 小松 啓志 齋藤 秀俊
2. 発表標題 EDTA 金属錯体水溶液を用いたイットリア安定化ジルコニア多孔体内壁の金属酸化物コーティング
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤 篤弘 中村 淳 小松 啓志 齋藤 秀俊
2. 発表標題 スピンコート法による酸化物納豆型構造体の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊池 泰斗 中村 淳 小松 啓志 齋藤 秀俊
2. 発表標題 (Y,Eu)-EDTA 錯体と Er-EDTA 錯体を原料としたセラミック基複合材料の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	小松 啓志 (komatsu keiji) (70721231)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教 (13102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	斉藤 秀俊 (saitoh hidetoshi) (80250984)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関